

L1 ANSWER 2 OF 3 WPINDEX COPYRIGHT 2004 THOMSON DERWENT on STN  
 AN 1997-369603 [34] WPINDEX  
 DNC C1997-118900  
 TI Polyolefin resin composition - comprises polyolefin resin, sorbitol  
 nucleating agent and hydantoin, having improved transparency, etc.  
 DC A17 A92 A96 E19  
 PA (MITK) MITSUI TOATSU CHEM INC  
 CYC 1  
 PI JP 09157452 A 19970617 (199734) \* 5 C08L023-02 <--  
 JP 3380100 B2 20030224 (200317) 5 C08L023-12  
 ADT JP 09157452 A JP 1995-322775 19951212; JP 3380100 B2 JP 1995-322775  
 19951212  
 FDT JP 3380100 B2 Previous Publ. JP 09157452  
 PRAI JP 1995-322775 19951212  
 IC ICM C08L023-02; C08L023-12  
 ICS C08K005-053; C08K005-15; C08K005-1575; C08K005-3445; C08L023-16  
 AB JP 09157452 A UPAB: 19970820  
 Polyolefin resin composition (I) comprises (A) polyolefin resin (s), 100  
 pts. wt.; (B) sorbitol nucleating agent (s), 0.01-2.0 pts. wt.; and (C)  
 hydantoin (s), 0.001-2.0 pts. wt.  
 USE - (I) is useful as transparent and non-smelling material for  
 preparation of food containers, medical instruments, etc.  
 ADVANTAGE - (I) has good transparency and little smell in addition to  
 good mechanical properties, resistance to heat and chemicals.  
 Dwg.0/0  
 FS CPI  
 FA AB; DCN  
 MC CPI: A04-G01B; A08-M09C; A08-M10; A09-A02; E07-D09D; E10-A07

(19) 日本国特許庁 (J P)

## (12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-157452

(43) 公開日 平成9年(1997)6月17日

(51) Int. Cl. °	識別記号	F I	
C08L 23/02	KFB	C08L 23/02	KFB
C08K 5/053	KEL	C08K 5/053	KEL
5/15	KET	5/15	KET
5/3445		5/3445	

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全5頁)

(21) 出願番号 特願平7-322775

(22) 出願日 平成7年(1995)12月12日

(71) 出願人 000003126

三井東圧化学株式会社

東京都千代田区霞が関三丁目2番5号

(72) 発明者 岡田 一成

福岡県大牟田市浅牟田町30番地 三井東圧  
化学株式会社内

(72) 発明者 中島 純

福岡県大牟田市浅牟田町30番地 三井東圧  
化学株式会社内

(72) 発明者 玉井 正司

福岡県大牟田市浅牟田町30番地 三井東圧  
化学株式会社内

(54) 【発明の名称】 ポリオレフィン樹脂組成物

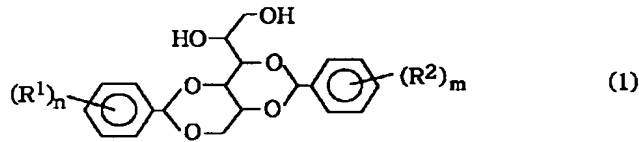
(57) 【要約】

【課題】 透明性に優れ、且つ臭気の少ないポリオレフィン樹脂組成物を提供する。

【解決手段】 ポリオレフィン樹脂100重量部、ソルビトール系透明化核剤0.01~2.0重量部、ヒダントイン類0.001~2.0重量部からなるポリオレフィン樹脂組成物。

## 【特許請求の範囲】

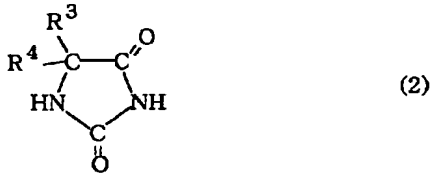
【請求項1】 ポリオレフィン樹脂100重量部、ソルビトール系透明化核剤0.01~2.0重量部、ヒダントイン類0.001~2.0重量部を含む事の特徴とする



(式中、R¹、R²は水素原子又はC1~C4の飽和脂肪族アルキル基、分岐アルキル基、ハロゲン原子を示し、R¹とR²は同じであっても異なっても良い。更にm、nは1~5までの整数を示し、mとnは同じであっても異なっても良い。)で示されるソルビトール誘導体である請求項1記載のポリオレフィン樹脂組成物。

【請求項3】 ヒダントイン類が、一般式(2)

【化2】



(式中、R³、R⁴は水素原子、又はアルキル基、アリール基、シクロアルキル基等の炭化水素基を示し、それらは相互に環をなすこともある。)で示される化合物である請求項1記載のポリオレフィン樹脂組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、ポリオレフィン樹脂とソルビトール系透明化核剤とヒダントイン類からなる透明性に優れ、且つ臭気の少ないポリオレフィン樹脂組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】ポリオレフィン樹脂は機械的性質、耐熱性、耐薬品性が良好であり且つ衛生性に優れている為、食品容器、例えば食品パッケージ、冷蔵容器、トレー、インスタント食品容器、マーガリン容器等、又、医療器具、例えば注射器シリンジ、スピッツ管、輸液容器、シリンダー等に広く利用されている。

【0003】しかしながら食品容器、医療器具等の用途に於いては、容器内容物にゴミ、その他異物等が混入していないか確認できる事が重要であり、又、内容物の正しい色調が容器によって変化される事は好ましくない。この為、これら用途においては透明性の良好なポリオレフィン樹脂の使用が望まれている。

【0004】又、食品容器、医療器具等の用途に於いては、臭気の無いことが必要不可欠である。ポリオレフィン樹脂の透明性を向上させる手法としては、一般にソルビトール誘導体を添加する手法が広く採用されている。

るポリオレフィン樹脂組成物。

【請求項2】 ソルビトール系透明化核剤が、一般式(1)

【化1】

【0005】ソルビトール誘導体の中でポリオレフィン樹脂の透明性を改良する効果があるものとしては1・3, 2・4-ジ-ベンジリデンソルビトール、1・3, 2・4-ジ- (メチルベンジリデン) ソルビトール、1・3, 2・4-ジ- (エチルベンジリデン) ソルビトールなどがある。

【0006】このうち1・3, 2・4-ジ- (メチルベンジリデン) ソルビトール及び、1・3, 2・4-ジ- (エチルベンジリデン) ソルビトールを添加したポリオレフィン樹脂組成物は透明性には優れているものの、臭気面で満足出来るものではない。1・3, 2・4-ジ- (エチルベンジリデン) ソルビトールを添加したポリオレフィン樹脂組成物の場合は辛うじて食品容器、医療器具には使用出来るものの、充分満足出来るものではない。又、1・3, 2・4-ジ- (メチルベンジリデン) ソルビトールを添加したポリオレフィン樹脂組成物はその臭気がひどく、到底食品容器、医療器具などの用途へは使用できるものではない。

【0007】一方、ソルビトール誘導体の中でも1・3, 2・4-ジ-ベンジリデンソルビトールを添加したポリオレフィン樹脂組成物は比較的臭気が弱い、透明性が良好とはいえない。一般に、市販されているソルビトール誘導体中の残存未反応アルデヒド類は、ポリオレフィン樹脂とソルビトール誘導体との混合成形物の臭気(アルデヒド臭)と相関があり、その用途(例えば食品容器、医療器具)によっては極力除去する必要がある。

【0008】従って、これらのソルビトール系透明化核剤を製造するにあたっては、核剤中に残存する触媒、金属分、未反応原料等を厳しく管理する事により、使用に耐え得るものとしている。

【0009】従来、ソルビトール誘導体中の臭気対策としては、ソルビトール組成物を高級脂肪酸で被覆する方法(特開昭57-021440号公報参照)、ソルビトール類をヒドロキシルアミンで処理する方法(特開昭60-032791号公報参照)等が知られているが、これらを用いても透明性、臭気の両方を同時に満たすポリオレフィン樹脂組成物は得られていないのが現状である。

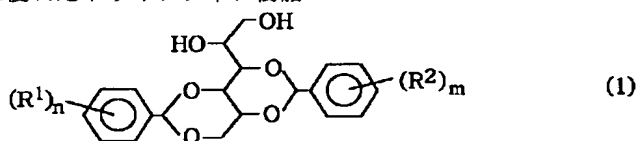
【0010】

【発明が解決しようとする課題】本発明が解決しようとする課題は、従来のこれらの問題点を解消し、透明性に

優れ、且つ臭気の少ないポリオレフィン樹脂組成物を提供することにある。

【 0 0 1 1 】

【課題を解決するための手段】本発明者は、ソルビトール誘導体を添加したポリオレフィン樹脂組成物の上述した問題点を解決すべく鋭意研究を行なった結果、ポリオレフィン樹脂、ソルビトール系透明化核剤及びヒダントイン類とを混和して得られたポリオレフィン樹脂組成物は、ポリオレフィン樹脂とソルビトール系透明化核剤とからなる樹脂組成物とほぼ同等の透明性を有し、且つこ  
れよりも遥かに臭気が少なく、更に、耐衝撃性、耐熱  
性、耐薬品性、及び衛生面に優れたポリオレフィン樹脂

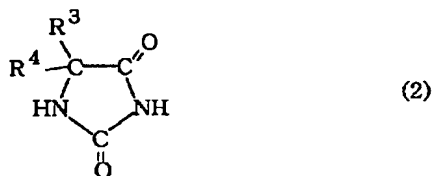


(式中、 $R^1$ 、 $R^2$ は水素原子又はC1～C4の飽和脂肪族アルキル基、分岐アルキル基、ハロゲン原子を示し、 $R^1$ と $R^2$ は同じであっても異なっても良い。更に  
 $m$ 、 $n$ は1～5までの整数を示し、 $m$ と $n$ は同じであっても異なっても良い。)

【 0 0 1 5 】又、特にヒダントイン類が、下記一般式 (2) で示される化合物であるポリオレフィン樹脂組成物である。

【 0 0 1 6 】

【化 4】



(式中、 $R^3$ 、 $R^4$ は水素原子、又はアルキル基、アリール基、シクロアルキル基等の炭化水素基を示し、それらは相互に環をなすこともある。)

【 0 0 1 7 】

【発明の実施の形態】本発明に用いられるポリオレフィン樹脂はポリプロピレンホモポリマー、プロピレン-エチレンコポリマー、プロピレン- $\alpha$ -オレフィンコポリマー等のいずれでもよく、又、これらの混合物でも構わない。

【 0 0 1 8 】本発明に用いられる一般式 (1) で示されるソルビトール誘導体の置換基 $R^1$ 、 $R^2$ は水素原子、メチル基、エチル基、 $n$ -プロピル基、 $i$ -プロピル基、 $n$ -ブチル基、 $i$ -ブチル基、 $t$ -ブチル基等の飽和脂肪族アルキル基又は分岐アルキル基更には塩素原子、臭素原子、弗素原子等のハロゲン原子を挙げる事が出来る。

【 0 0 1 9 】本発明に用いられるヒダントイン類として

組成物を得られる事を見出し、本発明を完成したものである。

【 0 0 1 2 】即ち、本発明は、ポリオレフィン樹脂 100 重量部、ソルビトール系透明化核剤 0.01～2.0 重量部、ヒダントイン類 0.001～2.0 重量部を含む事を特徴とするポリオレフィン樹脂組成物である。

【 0 0 1 3 】特に、ソルビトール系透明化核剤が、下記一般式 (1) で示されるソルビトール誘導体であるポリオレフィン樹脂組成物である。

【 0 0 1 4 】

【化 3】

は、例えば、ヒダントイン、5-メチルヒダントイン、5-エチルヒダントイン、5-イソプロピルヒダントイン、5,5-ジメチルヒダントイン、5,5-ジエチルヒダントイン、5-フェニルヒダントイン、5,5-ペンタスピロヒダントイン、5,5-ヘキサメチレンスピロヒダントイン等がある。

【 0 0 2 0 】本発明で用いるソルビトール系透明化核剤は1種類もしくは2種類以上の混合物であり、その添加量は、ポリオレフィン樹脂 100 重量部に対し 0.01～2.0 重量部、好ましくは 0.02～1.0 重量部である。0.01 重量部未満の添加では成形品の透明性の向上に殆ど効果が得られず、又 2.0 重量部を越えて添加してもその効果が添加量に比例して増大するものではないばかりか、成形時の金型への浮出しが激しくなり、トラブルの原因となるので好ましくない。

【 0 0 2 1 】本発明で用いるヒダントイン類は1種類もしくは2種類以上の混合物であり、その添加量は、ポリオレフィン樹脂 100 重量部に対し 0.001～2.0 重量部、好ましくは 0.001～0.2 重量部である。0.001 重量部未満の添加量では、成型品に対する臭気改善の効果が薄く、食品容器、医療器具用途として不適当であり、又、2.0 重量部を越えて添加すると成型品の透明性を低下させるので好ましくない。

【 0 0 2 2 】本発明の樹脂組成物には必要に応じて他の添加剤、例えば酸化防止剤、紫外線吸収剤、顔料、分散剤、中和剤等を添加することができる。

【 0 0 2 3 】本発明で用いる酸化防止剤としては、トリス (2,4-ジ- $t$ -ブチルフェニル) フォスファイト、2,6-ジ- $t$ -ブチル- $p$ -メチルフェノール、 $n$ -オクタデシル-3-(4-ヒドロキシ-3,5-ジ- $t$ -ブチルフェニル) プロピオネート、テトラキス [メチレン-3-(3,5-ジ- $t$ -ブチル-4-ヒドロキシフェニル) プロピオネート] メタン、ペンタエリストー

ルーテトラキス (β-ラウリル-チオプロピオネート)、ジラウリルチオプロピオネート等が挙げられる。

【0024】紫外線吸収剤としては、2-ヒドロキシ-4-n-オクトキシ-ベンゾフェノン、2-(2-ヒドロキシ-3, 5-ジ-tert-ブチル-フェニル)-5-クロロベンゼントリアゾール、ジメチルサクシネート・2-(ヒドロキシ-2, 2, 6, 6-テトラメチル-1-ピペリジル)エタノール縮合物等がその代表的なものである。

【0025】又、本発明の樹脂組成物の成形性を改良する目的で、過酸化物を添加してメルトフローインデックスを制御することもできる。

【0026】過酸化物としては、2, 5-ジメチル-2, 5-ビス(tert-ブチルパーオキシ)ヘキサン、ジ-tert-ブチルパーフタレート、過酸化ベンゾイル等が代表的なものである。

【0027】本発明のポリオレフィン樹脂組成物の製造方法としては、ポリオレフィン樹脂、所定量のソルビトール系透明化核剤及びヒダントイン類、更に所望に応じてポリオレフィン樹脂に添加する公知の添加剤、例えばステアリン酸カルシウム等の中和剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤、過酸化物等をヘンシェルミキサーその他のブレンダー等で混合し、均一に分散させ、これを押出機により熔融ペレット化する方法や、ポリオレフィン樹脂に所定量のソルビトール系透明化核剤、ヒダントイン類或いは所望の添加剤の内の一つ若しくは幾つかを公知のブレンダーで均一混合したものをサイドフィード等の押出し中に途中から熔融樹脂内に添加物を混入させる事の出来る押出機を用いて押出し、その途中で残りの添加物をサイドフィーター等で混入し熔融ペレット化する方法、或いはポリオレフィン樹脂をサイドフィード等の押出し中に途中から熔融樹脂内に添加物を混入させる事の出来る押出機を用いて押出し、その途中で所定量のソルビトール系透明化核剤、ヒダントイン類或いは所望の添加剤をブレンダーで均一に混合したものを一つのサイドフィーターで若しくは混合せずにそれぞれ別のサイドフィーターで若しくは粉体、繊維体、液体等の形態別にサイドフィーターで混入し熔融ペレット化する方法等があり、そのいずれを選択しても良い。

【0028】

【実施例】以下実施例及び比較例により本発明を更に詳細に説明する。

#### 実施例 1

プロピレン-エチレンランダムコポリマー (230℃×2.16kgで測定したメルトフローインデックス: 8g/10min.、エチレン含量: 4.0重量%)パウダー100重量部に1・3, 2・4-ジ-ベンジリデンソルビトール0.35重量部、5, 5-ジメチルヒダントイン0.01重量部、ステアリン酸カルシウム0.1重量部、酸化防止剤としてトリス(2, 4-ジ-tert-ブチルフェニル)ホスファイト0.1重量部、及び紫外線吸収剤としてジメチルサクシネート・2-(4-ヒドロキシ-2, 2, 6, 6-テトラメチル-1-ピペリジル)エタノール縮合物0.04重量部を添加し、ヘンシェルミキサーにて混合し、通常押出機により押出温度約240℃でペレット化した。

【0029】上記ペレットを射出成形機により210℃にて射出成形して160×80×2mmの平板を得、ヘイズメーターにて得られた平板のヘイズの測定を行った。又、臭気の発生の程度は、ペレット30gを200mlのガラス瓶中に密封し130℃の恒温槽に1時間放置した後、その有無により判定した。

○: 臭気無し、△: 僅かに臭気あり、×: 明らかに臭気有り

その結果を表1に示す。

#### 【0030】実施例 2～3

実施例1に於ける、ソルビトール系透明化核剤及びヒダントイン類の種類及び添加量を表1に示す様に変えた他は実施例1と同様にペレット化、射出成形を行い実施例1と同様にして評価を行った。その結果を実施例1の結果と併せて表1に示す。

#### 【0031】比較例 1～2

実施例1に於ける、5, 5-ジメチルヒダントインの添加量を表1に示す様に変えた他は実施例1と同様にペレット化、射出成形を行い実施例1と同様にして評価を行った。その結果を実施例1の結果と併せて表1に示す。実施例1～3に比較して透明性或は臭気の点で劣っている事が分かる。

#### 【0032】

40 【表1】

表 1

	樹脂組成 (重量部)			評価結果	
	ポリプロピレン	透明化核剤	ヒダントイン類	ヘイズ (%)	臭気
実施例 1	(100)	1・3,2・4-ジ-ベンジリデンソルビトール (0.35)	5,5-ジメチルヒダントイン (0.01)	14	○
実施例 2	(100)	1・3,2・4-ジ-ベンジリデンソルビトール (0.5) 1・3,2・4-ジ- (エチルベンジリデン) ソルビトール (1.5)	5-メチルヒダントイン (2.0)	15	○
実施例 3	(100)	1・3,2・4-ジ- (メチルベンジリデン) ソルビトール (0.01)	5,5-ジエチルヒダントイン (0.001)	14	○
比較例 1	(100)	1・3,2・4-ジ-ベンジリデンソルビトール (0.35)	5,5-ジメチルヒダントイン (0)	14	△
比較例 2	(100)	1・3,2・4-ジ-ベンジリデンソルビトール (0.35)	5,5-ジメチルヒダントイン (5.0)	25	○

## 【 0 0 3 3 】

【発明の効果】本発明のポリオレフィン樹脂組成物はポリオレフィン樹脂にソルビトール系透明化核剤及び、ヒダントイン類を組み合わせ、添加することにより、実施

例及び比較例からも明らかなように透明性を損なわずに、且つ臭気をソルビトール系透明化核剤単独使用の時に比べ大巾に改善できる。